

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИРОВАННЫХ ФЕНОЛОВ НА УГОЛЬНО-ПАСТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМАМИ

В.Н.Майстренко, С.В.Сапельникова, Р.Р.Ильсова, Ф.Х.Кудашева
Башкирский государственный университет
450074, Уфа, Фрунзе, 32

Майстренко Валерий Николаевич – заведующий кафедрой неорганической химии Башкирского государственного университета, доктор химических наук, профессор.

Область научных интересов: химия комплексных соединений, аналитическая химия, экоаналитическая химия.

Автор 154 публикаций и 3 монографий.

Сапельникова Светлана Валерьевна – старший преподаватель кафедры неорганической химии Башкирского государственного университета, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия, экоаналитическая химия.

Автор 6 публикаций.

Кудашева Флорида Хусаиновна – заведующий кафедрой общей химической технологии и аналитической химии Башкирского государственного университета, доктор химических наук, профессор.

Область научных интересов: хроматография, аналитические исследования нефтяных остатков, объектов окружающей среды.

Автор 71 публикации, 12 патентов.

Ильсова Римма Рашитовна – аспирант кафедры неорганической химии Башкирского государственного университета, окончила химический факультет в 1991 г.

Область научных интересов: экоаналитическая химия.

Автор 2 публикаций.

Изучено концентрирование и вольтамперометрическое поведение хлорированных фенолов на угольно-пастовых электродах, модифицированных кремнеземами. Обнаружена зависимость адсорбции исследуемых соединений на электроде от природы модификатора. Показана возможность избирательного вольтамперометрического определения хлорфенолов в присутствии избытка фенола.

Органические компоненты природных вод многочисленны и разнообразны. Это вещества естественного происхождения, а также поступающие с промышленными, хозяйственно-бытовыми и поверхностными водами. Достаточно распространенными загрязнителями являются фенол и его производные. Актуальной проблемой в настоящее время является определение хлорированных фенолов в присутствии незамещенного фенола.

Способность фенола и его производных окисляться на твердых электродах лежит в основе вольтамперометрических методов контроля за содержанием указанных веществ [1]. Однако ввиду близости их потенциалов окисления отсутствует возможность определения хлорпроизводных фенола в присутствии избытка незамещенного

фенола. Эта задача может быть решена при использовании модифицированных угольно-пастовых электродов (УПЭ) в качестве вольтамперометрических датчиков. При этом в результате селективной адсорбции определяемого вещества на модификаторе, входящем в состав пасты, осуществляется концентрирование деполаризатора на поверхности электрода и повышается чувствительность и избирательность определений. В качестве модификаторов используются органические экстрагенты, полимерные сорбенты, синтетические углеродные сорбенты и др. [2]. Исследованы также свойства УПЭ, модифицированных глинами и амберлитами. Селективность на модифицированных электродах достигает высоких значений, особенно для сорбентов с гидрофобны-

ми свойствами [2-4]. Среди таких материалов на передний план выходят химически модифицированные кремнеземы.

Целью настоящей работы явилось изучение условий избирательного концентрирования и селективного вольтамперометрического определения хлорфенолов в присутствии избытка незамещенного фенола на УПЭ, модифицированных кремнеземами.

Экспериментальная часть

Вольтамперометрические измерения проводили на полярографическом анализаторе РА-3 (Чехословакия) в трехэлектродной термостатированной ячейке при 20°C. Индикаторным электродом служил модифицированный УПЭ, который готовили смешением мелкодисперсного графитового порошка, вазелинового масла и модификатора в соотношении 4:2:1 соответственно. В качестве модификаторов использовали силасорб-600 и химически модифицированные кремнеземы: лихросфер – Si 100, силасорб-С2, силасорб-С8, силасорб-С18, силасорб-нитрил. После тщательного перемешивания пасту переносили в стеклянную трубку диаметром 2 мм и выравнивали поверхность электрода. После каждого измерения выдавливали из электрода столбик пасты длиной 2-3 мм и срезали его. Контактom служила серебряная проволока. Вспомогательным электродом служил графитовый стержень, а электродом сравнения – хлорсеребряный электрод. Измерения проводили на фоне ацетатного буферного раствора (рН 4.5). Водные и водно-этанольные растворы фенола, о-хлорфенола (о-ХФ), 2,4-дихлорфенола (2,4-ДХФ), 2,6-дихлорфенола (2,6-ДХФ), 2,4,6-трихлорфенола (2,4,6-ТХФ) готовили из очищенных препаратов по точным навескам.

Перед регистрацией вольтамперограмм индикаторный электрод помещали в ячейку, содержащую исследуемый раствор (рН 4.5, ацетатный буфер) и выдерживали в течение определенного времени при разомкнутой цепи, затем электрод вынимали, ополаскивали дистиллированной водой и переносили в измерительную ячейку с раствором фонового электролита, после чего регистрировали сигнал в диапазоне потенциалов от 0 до +1 В при скорости развертки потенциала 50 мВ/с.

Результаты и их обсуждение

Фенол и его хлорпроизводные не окисляются на ртутно-капающем электроде (РКЭ) в водных растворах, однако они способны окисляться на твердых электродах [1]. Исследуемые соединения окисляются на изученных УПЭ на фоне ацетат-

ного буферного раствора (рН 4.5) в условиях вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала с образованием четких пиков (рис. 1) при потенциалах от +0.7 до +0.8 В в зависимости от ко-

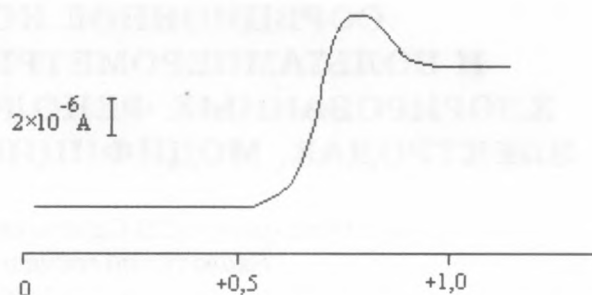


Рис. 1. Вольтамперограмма 2,4,6-трихлорфенола на УПЭ, модифицированном Силасорбом-С18 ($C=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Введение галогенов в молекулу фенола смещает потенциал его окисления в более отрицательную область (табл. 1), но ввиду близости пиков окисления хлорпроизводных не позволяет определять исследуемые вещества при совместном присутствии. Очевидно, что вольтамперометрическое определение хлорфенолов в присутствии фенола возможно лишь в условиях их избирательного концентрирования на электроде.

Таблица 1

Потенциалы окисления фенола и хлорфенолов в условиях вольтамперометрии на УПЭ, модифицированном Силасорбом 600 (рН 4,5; $C=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Исследуемое вещество	E, В
о-хлорфенол	+0.78
2,4-дихлорфенол	+0.75
2,6-дихлорфенол	+0.72
2,4,6-трихлорфенол	+0.70
Фенол	+0.80

Нами установлено, что на УПЭ, модифицированных кремнеземами, хлорфенолы избирательно концентрируются на поверхности электрода, тогда как фенол практически не дает вольтамперометрического отклика вследствие низкой абсорбционной способности при концентрировании на указанных сорбентах. Для нахождения оптимальных условий концентрирования и определения хлорированных фенолов была изучена зависимость тока в пике (I_p) от времени накопления и рН (рис. 2) на стадиях накопления и регистрации. Максимальные значения I_p наблюдаются на фоне ацетатного буферного раствора при рН 4.5 и концентрировании фенолов в течение 2 минут, после чего величина тока пика остается постоянной и далее практически не изменяется.

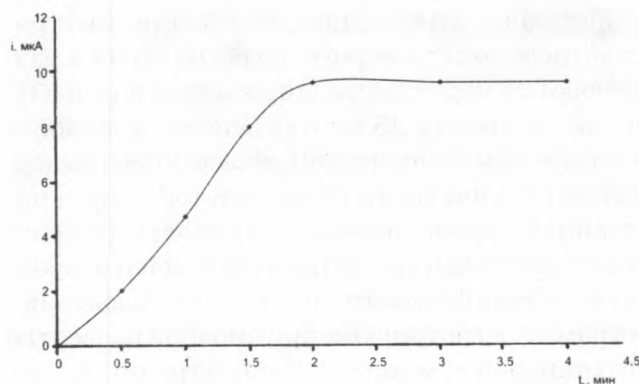


Рис. 2. Зависимость тока в пике в условиях вольтамперометрии с модифицированным силасорб-нитрилом УПЭ для 2,4,6-трихлорфенола от времени накопления ($C=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 4,5)

В изученных условиях хлорфенолы дают за-

метный аналитический отклик. Это позволяет селективно определять хлорфенолы на фоне значительного избытка фенола. О концентрировании хлорфенолов на поверхности модифицированных УПЭ свидетельствуют также значения констант скорости ($\Delta \lg I / \Delta \lg V \approx 1.0$), приведенные в табл.2. Величина регистрируемого сигнала пропорциональна концентрации исследуемых соединений в диапазоне 10^{-4} - 10^{-7} моль/л и зависит от состава пасты электрода. В табл.3 приведены константы токов $K_i = I / S \cdot C$ (I – ток в пике, мкА; S – площадь видимой поверхности электрода, мм²; C – концентрация вещества, моль/л) исследуемых фенолов на модифицированных кремнеземах УПЭ.

Таблица 2

Значения $\Delta \lg I / \Delta \lg V$ исследуемых соединений в условиях вольтамперометрии на УПЭ, модифицированных кремнеземами (pH 4,5; $C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Модификатор	Фенол	о-хлорфенол	2,4-дихлорфенол	2,6-дихлорфенол	2,4,6-трихлорфенол
Силасорб-С18	н/д	1.05	1.34	1.00	1.02
Силасорб-нитрил	н/д	1.00	1.05	1.00	1.00
Силасорб 600	1.09	1.14	1.14	1.05	1.05
Лихросфер Si-100	1.09	1.14	1.09	1.09	1.05
Силасорб-С2	1.05	1.00	1.00	1.00	1.00
Силасорб-С8	н/д	1.00	1.00	1.12	1.00

Таблица 3

Константы токов исследуемых фенолов на модифицированных кремнеземах УПЭ (pH 4,5; $C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Модификатор	$K \cdot 10^{-4}$, мкА·л/моль·мм ²				
	Фенол	о-ХФ	2,4-ДХФ	2,6-ДХФ	2,4,6-ТХФ
Силасорб-600	2.92	10.41	7.17	5.48	2.84
Силасорб-нитрил	н/д	2.36	2.82	6.14	1.65
Лихросфер-Si100	9.84	10.41	6.78	5.18	2.56
Силасорб-С2	3.34	1.83	1.77	6.07	1.23
Силасорб-С8	н/д	2.89	2.16	5.28	2.32
Силасорб-С18	н/д	1.11	3.04	2.79	2.29

Известно, что в основе сорбции фенолов на кремнеземах, имеющих гидроксильные, силанольные и силоксановые группы, лежит специфическое взаимодействие между поверхностью сорбента и полярными участками молекул хлорфенолов [5, 6]. Исследования показали, что при использовании в качестве модификатора сорбента Лихросфер-Si 100 модифицированный УПЭ нельзя использовать для селективного определения хлорфенолов, так как этот электрод весьма чувствителен к присутствию незамещенного фенола вследствие сорбции последнего на поверхности модификатора. При введении в состав пасты силасорбов -С2, -С8, -С18 взаимодействие

хлорфенолов с химически привитыми (алкильные радикалы от С2 до С18) группами поверхности кремнезема обусловлено неспецифическим взаимодействием. При этом способность хлорфенолов к концентрированию на УПЭ возрастает с увеличением длины алкильных радикалов и уменьшением полярности определяемых веществ. Так, например, в ряду модификаторов С2 – С8 – С18 адсорбция наименее полярного из исследуемых веществ (2,4-дихлорфенола) увеличивается, тогда как адсорбция наиболее полярного 2,6-дихлорфенола уменьшается с увеличением длины алкильных радикалов и гидрофобности матрицы. Для незамещенного фенола, склонного

к образованию межмолекулярных водородных связей, константы токов в ряду Si-100 (Лихросфер) – C2 – C8 – C18 уменьшаются вплоть до отсутствия сигнала на УПЭ, модифицированных Силасорбами C8 и C18. Это позволяет использовать УПЭ, модифицированные кремнеземами с привитыми алкильными группами, для селективного определения хлорфенолов в присутствии избытка незамещенного фенола.

В отличие от модифицированных алкильными группами кремнезёмов, поверхность силасорб-нитрила обладает хотя и гидрофобными, но полярными свойствами, поэтому в основе сорбции на поверхности силасорб-нитрила лежит специфическое взаимодействие между поверхностью сорбента и полярными участками молекул хлорированных фенолов, приводящее к увеличению констант токов (табл.3). Таким образом, полученные данные позволяют осуществить процесс избирательного концентрирования и селективного определения хлорфенолов на фоне избытка фенола.

Методика определения. Анализируемый раствор переносят в мерную колбу на 50 мл и разбавляют до метки дистиллированной водой. Отбирают аликвоту 25 мл и переносят в ячейку с исследуемым компонентом, вводят УПЭ и выдерживают 2 минуты при разомкнутой цепи и постоянном перемешивании. Затем электрод ополаскивают бидистиллированной водой и переносят в раствор фонового электролита. Вольтамперограмму регистрируют при анодной развертке потенциалов от 0 до +1 В. Концентрацию исследуемого соединения определяют методом добавок.

Результаты вольтамперометрического определения моно-, ди- и три-хлорфенолов в присутствии незамещенного фенола на УПЭ, модифицированных кремнеземами, приведены в табл.4. Сравнение полученных данных с истинным содержанием исследуемого компонента по методу "введено – найдено" позволяет сделать вывод об отсутствии систематических погрешностей.

Таблица 4

Результаты вольтамперометрического определения хлорированных фенолов в присутствии незамещенного фенола на модифицированных УПЭ (время накопления 2 мин, pH 4.5, n = 5, P = 0.95)

Соотношение компонентов		Введено, ×10 ⁴ , моль/л	Найдено, (Δ±d)×10 ⁴ , моль/л	S _r
УПЭ + силасорб-С18				
о-ХФ : фенол	1 : 1	1.17	1.33 ± 0.20	0.18
	1 : 10	1.15	1.25 ± 0.14	0.11
	1 : 50	1.09	1.18 ± 0.01	0.01
2,4-ДХФ:фенол	1 : 1	1.25	1.09 ± 0.20	0.18
	1 : 10	1.44	1.36 ± 0.12	0.09
	1 : 50	1.25	1.33 ± 0.11	0.08
УПЭ + силасорб-С8				
о-ХФ : фенол	1 : 1	1.12	1.09 ± 0.05	0.03
	1 : 10	1.02	1.03 ± 0.01	0.01
	1 : 50	1.10	1.01 ± 0.14	0.10
	1 : 100	1.05	1.00 ± 0.08	0.06
2,6-ДХФ : фенол	1 : 1	1.15	1.10 ± 0.12	0.09
	1 : 10	1.14	1.19 ± 0.07	0.06
	1 : 50	1.04	1.06 ± 0.03	0.02
	1 : 100	1.09	1.09 ± 0.01	0.01

ЛИТЕРАТУРА

1. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных средах. М.: Химия, 1974. 497 с.
2. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Муринов Ю.И. Вольтамперометрия с модифицированными и ультрамикроразэлектродами. М.: Наука, 1994. 239 с.
3. Майстренко В.Н., Сапельникова С.В., Кудашева Ф.Х. // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, № 5. С.497-501.
4. Будников Г.К., Майстренко В.Н. Концентрирование следов органических соединений. М.: Наука, 1990. С.64-78.
5. Стыскин Е.Л. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. 300 с.
6. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
7. Лурье А.А. Справочник по хроматографии. Хроматографические материалы. М.: Химия, 1972. 320 с.